

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-186606  
 (43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl. C08J 5/00  
 B32B 25/00  
 B60K 15/01  
 C08K 3/34  
 C08L 33/06  
 // B29D 23/22  
 (C08L 33/06  
 C08L 27:12 )

(21)Application number : 04-020553  
 (22)Date of filing : 08.01.1992

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD  
 (72)Inventor : ITO HIROAKI

## (54) AUTOMOTIVE HOSE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an automotive hose excellent in resistance to gasoline permeability, not being necessarily to be cured, leading to shorter production process thereof, consisting of a thermoplastic elastomer comprised mainly of a blend of an acrylic rubber and fluororesin.

**CONSTITUTION:** The objective automotive hose excellent in resistance to gasoline permeability, esp. suitable as a fuel filler hose can be obtained by extrusion or blow molding of a thermoplastic elastomer comprising (A) an acrylic rubber with an acrylic alkyl ester or acrylic alkoxyalkyl ester as the chief constituent (e.g. ethyl acrylate polymer) and (B) a fluororesin (pref. polyvinylidene fluoride) at the weight ratio A/B of (95:5) to (35:65), pref. (80:20) to (60:40), and, pref. (C) 0-40wt.%, based on the blend of the components A and B, of a lamellar silicate (e.g. talc, montmorillonite), and, as necessary, furthermore, (D) a cross-linking agent (e.g. a peroxide, thiourea derivative).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186606

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.CL <sup>5</sup>	識別記号	序内監理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/00	C E R	9267-4F		
B 32 B 25/00		9155-4F		
B 60 K 15/01				
C 08 K 3/34		7167-4J		
		8920-3D	B 60 K 15/02	C
			審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-20553	(71)出願人	000219602 東洋ゴム工業株式会社 愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地
(22)出願日	平成4年(1992)1月8日	(72)発明者	伊藤 弘昭 愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東洋 ゴム工業株式会社内

(54)【発明の名称】自動車用ホース

## (57)【要約】

【構成】アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物を主成分とする熱可塑性エラストマーから自動車用ホースを構成する。

【効果】従来の燃料フィラーホース等の燃料ホースに比べて、耐ガソリン透過性が大幅に向かっており、往來化された規制をクリアーすることが可能となる。特に、この発明の自動車用ホースは、熱可塑性エラストマーをそのまま用いることができ、必ずしも加硫する必要がないため、加硫工程を省くことができ、製造工程の短縮化も実現できるようになる。

(2)

特開平5-186606

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物を主成分とする熱可塑性エラストマーの少なくとも一層からなる自動車用ホース。

【請求項2】 上記アクリルゴム(A)とフッ素樹脂(B)との重量比のブレンド比(A)/(B)が、95/5~35/65に設定されている請求項1記載の自動車用ホース。

【請求項3】 上記熱可塑性エラストマーが、アクリルゴムの架橋体により構成されている請求項1記載の自動車用ホース。

【請求項4】 上記熱可塑性エラストマーに平板状の珪酸塩が含有されている請求項1記載の自動車用ホース。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は自動車用ホース、特にガソリンタンクと注入口との間を連結する燃料フィーラー ホース等に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車の燃料配管は、おおむね金属パイプとそれら金属パイプを接続するゴムホースから構成されている。このような燃料配管のうち、金属パイプに関しては問題はないが、ゴムホースに関しては、気化したガソリンがゴムホースを透過して外部に洩れるという現象が生じている。最近では、特に自動車の数が増加しており、このようなゴムホースから洩れるガソリンによる環境悪化が大きな問題となっている。そのため、このような自動車から洩れる気化ガソリンの量を規制することが法規化されている。このような規制をクリアするためには、特にガソリンタンクとその注入口との間を連結する燃料フィーラー ホース等の自動車用ホースからの気化ガソリンの透過量を抑制することが必要となる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来、上記のような自動車用ホース、特に燃料フィーラー ホースを構成する材料として、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(以下「NBR」と略す)とポリ塩化ビニル(以下「PVC」と略す)とのブレンド物が用いられている。しかしながら、このようなNBRとPVCのブレンド物を用いて構成されたホースでは、法規化された上記規制をクリアすることができない。

【0004】 この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、気化ガソリン等の透過量の低い自動車用ホースの提供をその目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明の自動車用ホースは、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物を主成分とする熱可塑性エラストマーの少なくとも一層からなるという構成をとる。

## 【0006】

【作用】 この発明者は、自動車用ホースに対する上記規制をクリアするため、ゴム材料を中心に広い範囲にわたって試験研究を繰り返した。その結果、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物が、耐ガソリン透過性に富んでおり、これを用いると気化ガソリン等の透過量が大幅に抑制されるようになることを見出し、この発明に到達した。

【0007】 つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0008】 この発明の自動車用ホースは、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物を用いた熱可塑性エラストマーを用いて得られる。

【0009】 上記アクリルゴムとしては、例えば、アクリル酸エチルとアクリロニトリル、あるいはアクリル酸エチルと含ハロゲン化合物との共重合体があげられる。すなわち、この発明で用いるアクリルゴムは、アクリル酸アルキルエチル、アクリル酸アルコキシアルキルエチルを主成分とするものであれば特に制約はない。各種のアクリルゴムを使用することができる。上記アクリル酸アルキルエチルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸isoo-ブチル、アクリル酸terti-ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等のアルキル基の炭素数が1~20のアクリル酸アルキルエチルがあげられる。

【0010】 また、上記アクリル酸アルコキシアルキルエチルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシエトキシエチル等のアルコキシル基ないしはアルキレン基の炭素数が1~4のアクリル酸アルコキシアルキルエチルがあげられる。また、この発明で用いるアクリルゴムには、上記の成分原継以外に、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルアクリロニトリル等のモノマーを共重合したものもあげられる。また、架橋ゴムとして使われる場合に用いられるアリルクリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートあるいは活性塩素含有モノマー等の架橋活性基を持つモノマー等の成分を共重合させたものも用いることが可能である。

【0011】 上記アクリルゴムとブレンドするフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、6-フッ化プロピレンとフッ化ビニリデンとの共重合体、4-フッ化エチレンとフッ化ビニリデンとの共重合体、6-フッ化プロピレンと4-フッ化エチレンとフッ化ビニリデンとの共重合体エチレンと4-フッ化エチレンの共重合体等があげられる。特に好ましいのは、ポリフッ化ビニリデンである。

【0012】 このようなフッ素樹脂とアクリルゴムとをブレンドして熱可塑性エラストマーを構成する場合、アクリルゴム(A)とフッ素樹脂(B)との重量比のブ

(3)

特開平5-186606

3

レンド比(A)／(B)を、95／5～35／65の範囲に設定することが好ましい。すなわち、上記ブレンド比(A)／(B)が95／5よりもアクリルゴムの使用割合が多くなると得られる自動車用ホースにおいて、充分な耐ガソリン透過性が得られにくくなる。逆に35／65よりもアクリルゴムの使用割合が少なくなると得られる自動車用ホースの剛性が高くなり、使いにくくなるからである。好ましいのは上記ブレンド比(A)／(B)が80／20～60／40の範囲内である。

【0013】なお、上記熱可塑性エラストマーには、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物以外に、平板状の硅酸塩を含有させると、一層耐ガソリン透過性の向上効果がみられるようになる。平板状の硅酸塩としては、ダフナイト、バーミキュライト、ブレナイト、アボフィナイト、バイオタイト、プロゴバイト、タルク、カオリナイト、ムスコバイト、マーガライト、サーリンガイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ヘクトライト、スティブンサイト等があげられる。これらは単独で用いてもよいし併用しても差し支えはない。このような硅酸塩の使用割合は、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物に対して重量基準で0～40%の範囲に設定することが好ましい。

【0014】また、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物を主成分とする熱可塑性エラストマーを架橋させて架橋体として構成するようにしてもよい。この架橋は、通常の方法を用いて行うことができる。例えば、各種過酸化物、チオウレア試導体、ポリアミンカーバメート、石鹼／イオウあるいはイオウ供与体、有機カルボン酸アンモニウム、石鹼／塩素促進剤、ポリアミン／塩素促進剤、ポリエポキシ化合物／促進剤、イオウ、イオウ供与体等をアクリルゴムの種類に応じ適宜使い分けして架橋することが可能である。

【0015】なお、上記平板状の硅酸塩以外にも適當の配合剤、例えば補強剤、充填剤、軟化剤、安定剤等を必要に応じて使用することが可能である。

【0016】この発明に用いる熱可塑性エラストマーは、アクリルゴム、フッ素樹脂等の成分原料を通常の液体中にかけ、混練することによって得られ、これを押出成形機、プロー成形機、射出成形機等を用いて押出すことにより自動車用ホース化される。例えば、上記成分原料を、ロール、ニーダー、バンパリーミキサー、2軸押出機等を用いて混練し、これを押出機を用いて円筒状に押出すことにより自動車用ホース化される。

【0017】このように、この発明の自動車用ホースは、熱可塑性エラストマーを押出等によってホース形状に形成するのみで構成することができ、従来のような加硫工程を必要としないため、製造工程の短縮化を実現することが可能となる。そして、このようにして得られた自動車用ホースは、耐ガソリン透過性に富んでおり、燃料フィラーホースとして好適である。なお、この発明の

4

自動車用ホースは、上記のような燃料ホースだけでなくオイル系または吸気系のホースにも使用することができる。

【0018】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0019】

【実施例、比較例】まず、アクリルゴムとして下記の6種類のアクリルゴムACM1～ACM6を準備した。

【0020】(ACM1)

19 アクリル酸エチル重合体  
(ムーニー粘度(ML,...,100°C) 40)  
【0021】(ACM2)

アクリル酸エチル(A)/アクリル酸ニトリル共重合体(B)

(ムーニー粘度 55)

【0022】(ACM3)

アクリル酸エチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸メトキシエチル共重合体  
(ムーニー粘度 50)

【0023】(ACM4)

アクリル酸ブチル/エチレン/酢酸ビニル共重合体  
(ムーニー粘度 43)

【0024】(ACM5)アクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸メトキシエチル/酢酸ビニル共重合体

(ムーニー粘度 56)

【0025】(ACM6)アクリル酸メチル/エチレン共重合体  
(ムーニー粘度 16)

30 【0026】また、フッ素樹脂として下記の2種類PVDF1, PVDF2を準備した。

【0027】(PVDF1)

ポリフッ化ビニリデン

【0028】(PVDF2)

フッ化ビニリデン/6-フッ化プロピレン共重合体

【0029】つぎに、これらの原料を後記の表1に示す割合で配合して、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物をつくり、これを先に述べたようにロールで混練した後、单軸押出成形機を用い、円筒状に押出し、比較例も含め合計15本のホースを得た。得られたホースは、それぞれ内径が30mm、内厚が5mm、全長が300mmに形成した。

【0030】つぎに、このようにして得られた各ホースについて、ガソリン透過量を測定した。表1から明らかのように、実施例品は、比較例品に比べて大幅にガソリン透過量が減少しており、良好な成績が得られていることがわかる。

【0031】

【表1】

50

(4)

特開平5-186606

5

6

	材 料				ガソリン 透過量 (g)
	アクリルゴム (A)	フッ素樹脂 (B)	(A)/(B) (重量比)	珪酸塩	
実 施 例	1 ACM 1	PVDF 1	60/40	—	1.1
	2 ACM 1	PVDF 1	70/30	—	1.5
	3 ACM 1	PVDF 1	80/20	—	2.3
	4 ACM 1	PVDF 2	70/30	—	1.9
	5 ACM 2	PVDF 1	70/30	—	1.4
	6 ACM 3	PVDF 1	70/30	—	1.4
	7 ACM 4	PVDF 1	70/30	—	1.5
	8 ACM 5	PVDF 1	70/30	—	1.2
	9 ACM 6	PVDF 1	70/30	—	1.5
	10 ACM 1 *	PVDF 1 *	70/30	—	1.7
	11 ACM 3 *	PVDF 1 *	70/30	—	1.4
	12 ACM 5 *	PVDF 1 *	70/30	—	1.4
	13 ACM 1	PVDF 1	70/30	タルク 20 phr **	1.1
	14 ACM 1	PVDF 1	70/30	モンモリロナイト 15 phr	1.1
	15 ACM 1	PVDF 1	70/30	タルク 20 phr	1.1
比較例	NBR/PVCブレンドゴム				6.4

\*: アクリルゴムの架橋体

\*\*: phr = アクリルゴムとフッ素樹脂の合計量 100 重量部に対する重量部

【0032】 [ガソリン透過量の測定法] 前処理としてホース中にガソリン (Fuel C) を封入し、40℃恒温槽中に7日放置する。その後、ガソリンを入れ替え、1日毎重量減少量を測定し、3日のうち一番多い日の減少量を透過量として求めた。

【0033】

【発明の効果】 以上のように、この発明の自動車用ホースは、アクリルゴムとフッ素樹脂とのブレンド物を主成

分とする熱可塑性エラストマーによって構成されている。したがって、従来の燃料フィラー・ホース等の燃料ホースに比べて、耐ガソリン透過性が大幅に向上しており、汎用化された規制をクリアすることが可能となる。特に、この発明の自動車用ホースは、熱可塑性エラストマーをそのまま用いることができ、必ずしも加硫する必要がないため、加硫工程を省くことができ、製造工程の短縮化も実現できるようになる。

(5)

特開平5-186606

## 【手続修正書】

【提出日】平成4年6月30日

## 【手続修正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0009】発明で用いるアクリルゴムは、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分とするものであれば特に制約はなく、各種のアクリルゴムを使用することができる。上記アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸1-s-オーブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等のアルキル基の炭素数が1～20のアクリル酸アルキルエステルがあげられる。

## 【手続修正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0010】また、上記アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリ

\* リル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシエトキシエチル等のアルコキシル基ないしはアルキレン基の炭素数が1～4のアクリル酸アルコキシアルキルエステルがあげられる。また、この発明で用いるアクリルゴムには、上記の成分原料以外に、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のモノマーを共重合したものもあげられる。また、架橋ゴムとして使われる場合に用いられるアリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートあるいは活性塩素含有モノマー等の架橋活性基を持つモノマー等の成分を共重合させたものも用いることが可能である。

## 【手続修正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】上記アクリルゴムとブレンドするフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、6-フッ化プロピレンとフッ化ビニリデンとの共重合体、4-フッ化エチレンとフッ化ビニリデンとの共重合体、6-フッ化プロピレンと4-フッ化エチレンとフッ化ビニリデンとの共重合体、エチレンと4-フッ化エチレンの共重合体等があげられる。特に好ましいのは、ポリフッ化ビニリデンである。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 33/06

LJB

7921-4J

// B29D 23/22

7344-4F

(C08L 33/06

27:12)